

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- ~~BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS~~
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PUBLICATION NUMBER : 08106913
PUBLICATION DATE : 23-04-96

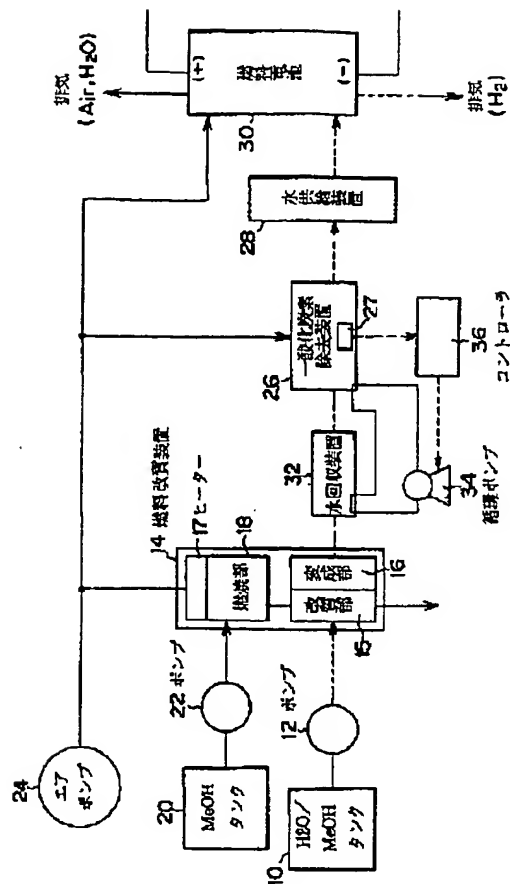
APPLICATION DATE : 30-09-94
APPLICATION NUMBER : 06259764

APPLICANT : AQUEOUS RES:KK;

INVENTOR : OBARA SHINYA;

INT.CL. : H01M 8/04 H01M 8/06 H01M 8/10

TITLE : FUEL CELL POWER GENERATING SYSTEM



ABSTRACT : PURPOSE: To reduce the concentration of carbon monoxide in a hydrogen-rich fuel gas supplied to a fuel cell to 10ppm or less.

CONSTITUTION: A reformed gas from a fuel reformer 14 is introduced into a carbon monoxide removing unit 26 through a water recovery unit 32, cooling water is circulated to cooling layers of the unit 32 and the unit 26, and a sensor 27 for measuring the temperature of the reformed gas exhausted from the unit 26 is installed. When the temperature of the reformed gas is increased above an activation temperature region of a selected oxidation catalyst carried to the unit 26, a controller 36 controls operation of a circulation pump 34 so as to increase the circulation velocity of cooling water. The reformed gas is cooled by the cooling layers of the unit 32 and the unit 26, and the selected activation catalyst is always kept in the activation temperature region. Excess steam contained in the reformed gas by reaction in a reformer 15 and a modifier 16 is recovered and removed with the water recovery unit 32, and the reformed gas whose carbon monoxide concentration is reduced is humidified with a water supply unit 28, then supplied to a hydrogen electrode of a fuel cell 30.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(11)特許出願公開番号

特開平8-106913

(43)公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/04	G			
	N			
8/06	A			
8/10		9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平6-259764	(71)出願人	000100768 アイシン・エイ・ダブリュ株式会社 愛知県安城市藤井町高根10番地
(22)出願日	平成6年(1994)9月30日	(71)出願人	591261509 株式会社エクオス・リサーチ 東京都千代田区外神田2丁目19番12号
		(72)発明者	原 毅 愛知県安城市藤井町高根10番地 アイシン・エイ・ダブリュ株式会社内
		(72)発明者	加藤 憲二 愛知県安城市藤井町高根10番地 アイシン・エイ・ダブリュ株式会社内
		(74)代理人	弁理士 ▲桑▼原 史生

最終頁に続く

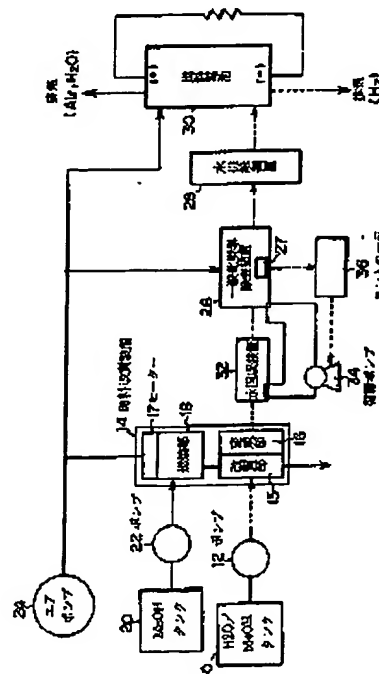
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池発電装置

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 燃料電池に供給される水素リッチな燃料ガス中の一酸化炭素濃度を10 ppm以下に低減させる。

【構成】 燃料改質装置 1 4 を出た改質ガスを水回収装置 3 2 を経て一酸化炭素除去装置 2 6 に導入し、装置 3 2 と装置 2 6 の冷却層には冷却水が循環し、装置 2 6 から排出される改質ガス温度を測定するセンサー 2 7 が設けられ、該改質ガス温度が装置 2 6 に担持される選択酸化触媒の活性温度域以上に上昇したときには、コントローラ 3 6 によって冷却水の循環速度を増大させるよう循環ポンプ 3 4 の作動が制御され、改質ガスは装置 3 2 および装置 2 6 の冷却層によって冷却され、選択酸化触媒を常に活性温度域に維持し、同時に、改質部 1 5 および変成部 1 6 での反応により改質ガスに含まれる余剰水蒸気は装置 3 2 に回収除去され、一酸化炭素濃度を低減された改質ガスは水供給装置 2 8 で加湿された後、燃料電池 3 0 の水素極に供給される、燃料電池発電装置。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原燃料ガスを改質触媒の下で改質反応させて水素リッチな改質ガスを生成させる燃料改質手段と、該燃料改質手段にて生成された改質ガス中の一酸化炭素を變成触媒の下で水と反応させて水素と二酸化炭素を生成させることにより該改質ガス中の一酸化炭素濃度を一次的に低減させる變成手段と、該變成手段を通過した後の改質ガス中の一酸化炭素を選択酸化触媒の下で酸化除去して該改質ガス中の一酸化炭素濃度を二次的に低減させる一酸化炭素酸化除去手段と、これら變成手段および一酸化炭素酸化除去手段を経て所定値以下に一酸化炭素濃度が低減された改質ガスを加湿する加湿手段と、該加湿手段により加湿された改質ガスが水素極に供給される一方酸化極には酸化剤ガスが供給されて電池反応を得る燃料電池本体と、を有する燃料電池発電装置において、前記變成手段と前記一酸化炭素酸化除去手段との間に水回収手段を設けて該水回収手段に改質ガスを流通させ、かつ、該水回収手段と該一酸化炭素酸化除去手段との間に冷却水を循環させる循環手段を設けたことを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項 2】 前記冷却水の温度を前記一酸化炭素酸化除去手段に用いられる選択酸化触媒の活性温度域に維持するための温度制御手段を更に有することを特徴とする請求項 1 の燃料電池発電装置。

【請求項 3】 前記温度制御手段が、前記一酸化炭素酸化除去手段から排出される改質ガスの温度を測定する温度センサーと、該温度センサーによる測定結果を受けて前記循環手段による冷却水の循環速度を制御するコントローラとを有してなることを特徴とする請求項 2 の燃料電池発電装置。

【請求項 4】 前記温度制御手段により前記一酸化炭素酸化除去装置の作動温度が 100℃以下に維持されることを特徴とする請求項 3 の燃料電池発電装置。

【請求項 5】 前記水回収手段により前記改質ガス中の余剰水蒸気と未反応メタノールが除去されることを特徴とする請求項 1 の燃料電池発電装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は燃料電池発電装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の固体高分子電解質型燃料電池発電装置の概略システム構成図が図 6 に示される。ここで燃料電池本体 30 は、公知のように、固体高分子電解質膜を 2 枚のガス拡散電極で挟み、ガスセパレータで各燃料電池セルを隔離する構造を有している。ガス拡散電極には一般に白金が用いられるが、特に水素極に導入される燃料ガス中に一酸化炭素が含まれていると、白金が被毒されて発電効率を低下あるいは不安定にさせることが知られている。このため、図 6 に示される構成において

は、燃料改質装置 14 の変成部 16 におけるシフト反応、および一酸化炭素除去装置 26 における酸化反応を経て、改質ガス中の一酸化炭素含量を低減させるものとしている。

【0003】 以下、改質ガスが燃料電池 30 の水素極（-）に導入されるまでの流れを中心として、図 6 の構成について説明する。

【0004】 メタノールと過剰量の水とからなる混合燃料がタンク 10 からポンプ 12 により燃料改質装置 14 内の改質部 15 に導入され、該改質部において改質触媒により改質されて水素と二酸化炭素とからなる改質ガスを生成する（ $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ）。吸熱反応である改質反応に必要な熱量は、燃料改質装置 14 内の燃焼部 18 にメタノールタンク 20 からのメタノールガスおよびエアポンプ 24 からの空気を導入して該メタノールガスを触媒燃焼させることによって熱源ガスを生成し、この熱源ガスを改質部 15 に導入することによって与えられる。燃焼部 18 内に充填された触媒を活性温度まで加熱するためにヒータ 17 が設けられる。

【0005】 改質部 15 において改質反応を受けて得られる改質ガスには 1% 近くの多量の一酸化炭素が含まれている。そこで、次いで、改質部に隣接して燃料改質装置内に設けられる変成部 16 に改質ガスを導入する。変成部において変成触媒によるシフト反応を受けて、改質ガス中の一酸化炭素と改質部での余剰水蒸気とから水素と二酸化炭素を生成する（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ）。

【0006】 変成部 16 でのシフト反応により改質ガス中の一酸化炭素は相当除去されるが、シフト反応は、水蒸気と一酸化炭素のモル比をたとえば 3:1 のように水蒸気過剰の条件下で行っても、一酸化炭素濃度を 1000ppm 程度にまで低下させるのが限度である。

【0007】 そこで、変成部 16 を通過した改質ガスを一酸化炭素除去装置 26 に導入し、選択酸化触媒の下で改質ガス中の一酸化炭素を酸化除去し、燃料電池の水素極（-）に導入する燃料ガス中の一酸化炭素濃度を 100ppm 未満にまで低減させることが、たとえば特開平 3-203165 号公報に提案されている。

【0008】 このようにして一酸化炭素濃度を低減された水素リッチな改質ガスは、水供給装置 28 にて加湿された後、燃料電池本体 30 の水素極（-）に導入され、エアポンプ 24 から酸素極（+）に導入される酸化剤ガス（空気）との間で電池反応を起こして発電を行うものである。なお改質ガスの加湿は、燃料電池本体 30 内の固体高分子電解質膜を湿润状態に保持すると共に、燃料電池を所定の作動温度（100℃前後）に温度調節し、発電効率を最大限に発揮させるために行われる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 一酸化炭素除去装置 2

6において担持される選択酸化触媒とは、活性化される酸化反応が構成分子に対してその活性温度域に応じて選択的に作用するものを言う。一酸化炭素との酸化反応を選択的に推進する触媒で反応効率に優れているものとしては、 $Au/\alpha-Fe_2O_3/AI_2O_3$ が知られている。この触媒によれば、水素、二酸化炭素、一酸化炭素および水を含む混合ガスである改質ガスに対して、100℃以上の高温域では水素を選択的に酸化して水を生成する反応が促進されるが、50～100℃の低温域では一酸化炭素を選択酸化して二酸化炭素を生成する反応が促進される。

【0010】したがって、この選択酸化触媒を一酸化炭素の酸化除去に利用する場合には、該触媒を担持する一酸化炭素除去装置26を50～100℃の低温域に保持することが不可欠であるが、従来技術によるときはかかる温度制御が十分になされていなかったため、改質ガス中の一酸化炭素濃度を100ppm以下、より好ましくは10ppm程度もしくはそれ以下のような満足すべき低レベルにまで低減させることが困難であった。

【0011】また、改質ガス中には燃料改質装置14内での改質反応およびシフト反応における余剰水蒸気が多量に含まれており、これが一酸化炭素除去装置26に直接的に導入されるために、触媒表面を濡らして目詰まりを起こすという障害が生じていた。さらに、上記のように触媒温度が低温に保持されるため、一旦触媒表面に付着した水蒸気は容易には蒸発せず、触媒劣化を引き起こして一酸化炭素の選択酸化反応が阻止されてしまう。

【0012】

【課題を解決するための手段】そこで本発明は上記した従来技術の問題点を解消し、燃料電池に供給される水素リッチな燃料ガス中の一酸化炭素濃度を確実に100ppm以下、より好ましくは10ppm以下に低減させることができ、したがって発電性能を向上させ安定化させることのできる燃料電池発電装置を提供することを目的とする。

【0013】かかる目的を達成するために創案された本発明は、原燃料ガスを改質触媒の下で改質反応させて水素リッチな改質ガスを生成させる燃料改質手段と、該燃料改質手段にて生成された改質ガス中の一酸化炭素を変成触媒の下で水と反応させて水素と二酸化炭素を生成させることにより該改質ガス中の一酸化炭素濃度を一次的に低減させる変成手段と、該変成手段を通過した後の改質ガス中の一酸化炭素を選択酸化触媒の下で酸化除去して該改質ガス中の一酸化炭素濃度を二次的に低減させる一酸化炭素酸化除去手段と、これら変成手段および一酸化炭素酸化除去手段を経て所定値以下に一酸化炭素濃度が低減された改質ガスを加湿する加湿手段と、該加湿手段により加湿された改質ガスが水素極に供給される一方酸化極には酸化剤ガスが供給されて電池反応を得る燃料電池本体と、を有する燃料電池発電装置において、前記

変成手段と前記一酸化炭素酸化除去手段との間に水回収手段を設けて該水回収手段に改質ガスを流通させ、かつ、該水回収手段と該一酸化炭素酸化除去手段との間に前記水回収手段に用いられた冷却水を循環させる循環手段を設けたことを特徴とする。

【0014】前記冷却水の温度を一酸化炭素酸化除去手段に用いられる選択酸化触媒の活性温度域に維持するために温度制御手段を設けることができる。この温度制御手段は、一酸化炭素酸化除去手段から排出される改質ガスの温度を測定する温度センサーと、該温度センサーによる測定結果を受けて循環手段による冷却水の循環速度を制御するコントローラとを有するものとして構成され得る。

【0015】

【作用】改質ガス中の一酸化炭素は、変成手段におけるシフト反応および一酸化炭素酸化除去手段における酸化反応により、100ppm以下、特に好適には10ppm以下の濃度に低減され、燃料電池の水素極に供給されるので、電極触媒として用いられる白金を被毒させることなく、所期の電池性能を安定的に発揮させることができる。

【0016】変成手段から排出された改質ガスは、改質反応および変成反応における余剰水蒸気を多量に含んでいるが、一酸化炭素酸化除去手段に導入される前に水回収手段を通過することにより、該余剰水蒸気が凝縮回収されるので、一酸化炭素酸化除去手段に用いられる選択酸化触媒の表面を濡らして目詰まりを生じさせることが防止される。

【0017】水回収手段においては、改質ガスの通過する水回収層が冷却水の通過する冷却層によって冷却されるため、改質ガス中の余剰水蒸気は水回収層内で凝縮し、改質ガス下流部に設けられたドレイン部に回収されるか、あるいは冷却層通過後の冷却水が回収される冷却水タンクに直接回収される。この冷却水は、選択酸化触媒の活性温度(100℃以下)に温度調整されており、前記水回収手段の冷却層と一酸化炭素酸化除去手段の冷却層との間を循環しているので、改質ガスは一酸化炭素酸化除去手段の内部において常に該温度以下に維持されており、選択酸化触媒の作用が最大限に活性化される。

【0018】一方、変成手段から排出された改質ガスには、改質反応における未反応メタノールも微量ながら含まれている。このメタノールは、一酸化炭素除去手段に用いられる選択酸化触媒に付着して被毒を引き起こすと共に、燃料電池本体に供給されると電極成分に付着してここでも被毒を引き起こす。このメタノールは、従来は、燃料電池本体への燃料ガス供給直前に設置される水供給装置においてのみ除去されていたが、本発明では、改質ガスが水回収手段を通過するときに水と同時にメタノールとが除去されるため、水供給装置通過後には残留メタノール量が確実に許容範囲値にまで低減される。

【0019】

【実施例】本発明による固体高分子電解質型燃料電池発電装置のシステム構成について、図1を参照しながら説明する。なお、図6に示される従来構成と同一の装置、部分には同一の符号が付されている。

【0020】燃料改質装置14の燃焼部18には、メタノールタンク20からの液体メタノールがポンプ22により導入されると共に、エアポンプ24からの空気が導入され、該燃焼部に充填される燃焼触媒上で燃焼されることによって熱源ガスが生成される。ヒータ17は、燃焼触媒を活性温度まで加熱するために設けられている。なお、熱源は上記に特定されるものではなく、たとえば、空気を燃焼助剤として水素ガスや液体メタノールをバーナーで燃焼させて熱源ガスを生成してもよい。熱源ガスは、後述する改質部15および変成部16における改質反応およびシフト反応のための熱源として用いられる。

【0021】改質原料であるメタノールおよび水の混合液体燃料（混合比1:1~1:4）はタンク10に収容されており、ポンプ12により燃料改質装置14の改質部15に導入される。改質部15には図示されないが改質原料を気化する気化部が備えられ、該気化部にて順次気化された改質燃料ガスが改質部の改質触媒上に導入されて、改質反応（ $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ）により改質ガスが生成される。改質部15は改質触媒の担持体であり、たとえばCu/Znからなる改質触媒が含浸、溶射、電着、スパッタ、塗布等により改質部構造体に担持されている。改質部構造体は前記熱源ガスによって改質触媒の活性温度範囲である250~300℃に保持される。改質触媒の下で改質反応を受けて生成される改質ガスは水素リッチなものであるが、余剰水蒸気、二酸化炭素および微量（1%程度）の一酸化炭素が含まれている。

【0022】改質反応により生成された改質ガスは、改質部15から隣接する変成部16に導入され、変成触媒の下でのシフト反応（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ）により一酸化炭素が除去され、改質ガス中の一酸化炭素濃度が1000ppm程度にまで低減される。シフト反応の活性温度範囲は150~200℃であり、変成部での加熱源として前記熱源ガスが利用される。

【0023】変成部16におけるシフト反応を経た改質ガスは、水回収装置32に導入される。水回収装置32は、図2に示されるように、改質ガスを通過せしめる水回収層39と、室温以下の冷却水を通過せしめる冷却層40とが交互に積層されて構成されており、これら積層構造体の底部には冷却層40通過後の冷却水を貯留せしめる冷却水タンク41が設けられる。改質ガスは、水回収層39を通過する間に、隣接する冷却層40を通過する冷却水によって冷却され、改質ガス中の余剰水蒸気が凝縮して水となり、水回収層39の底部に形成された排

水孔42から冷却水タンク41に回収される。

【0024】図2の水回収装置32における水回収層39は単なる空間として形成されているが、図3に示されるように、シリカゲル等の吸水剤の薄層43を冷却層40との境界壁面に含浸、塗布等により形成してもよい。あるいは、吸水剤を水回収層39の空間内全体あるいは部分的に充填してもよい。このように吸水剤を用いることにより、改質ガス中の余剰水分の凝縮回収効率を高めることができる。

【0025】また、改質ガスを冷却することにより凝縮されて得た水を、図2または図3のように冷却水タンク41に直接回収することに代えて、図4に示されるように、水回収装置32の積層構造体底部に隣接してドレイン部44を設け、水回収層39の底部に溜まった凝縮水を該ドレイン部44に回収するように構成することもできる。図4に示す実施例では水回収層39の空間内全体に吸水剤45を充填しているが、吸水剤45は水回収層39に部分的（たとえばドレイン部44に接する下方空間部のみ）に充填してもよく、あるいは図2に示すように水回収層を単なる空間として形成しても、あるいは図3に示すように水回収層の壁面に吸水剤の薄層を形成してもよいことは勿論である。

【0026】冷却水は、循環ポンプ34により、水回収装置32の冷却層40、冷却水タンク41と一酸化炭素除去装置26内の冷却層38（図5）との間を循環している。一酸化炭素除去装置26の改質ガス排出口には温度センサー27が取り付けられて該排出口における改質ガス温度を常時測定しており、その測定信号はコントローラ36に送られる。該排出口における改質ガス温度がたとえば100℃以上に上昇したことが検知されたとき、コントローラ36は、冷却水の循環速度を増大させて冷却効果を向上させるよう循環ポンプ34を制御する。このようにして、燃料改質装置14の変成部16を通過した改質ガスは、水回収装置32にて循環する冷却水によって冷却され、余剰水分と未反応メタノールが除去される。

【0027】水回収装置32にて冷却された改質ガスは、次いで一酸化炭素除去装置26に導入されて、該装置内に担持される選択酸化触媒（ $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）による酸化反応（ $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ）により、改質ガス中の一酸化炭素が二酸化炭素に酸化除去される。一酸化炭素除去装置26は、図5に示されるように、改質ガスを通過せしめる触媒充填層37と冷却水を通過せしめる冷却層38とが交互に積層されて構成されている。上記したようにコントローラ36により100℃以下に制御された冷却水が循環ポンプ34を介して水回収装置32のタンクおよび一酸化炭素除去装置26の冷却層38を循環しているので、改質ガスは一酸化炭素除去装置26の導入口から排出口に至るまで常に100℃以下の低温状態に維持される。したがっ

て、上記選択酸化触媒によって一酸化炭素を二酸化炭素に酸化除去する反応が十分に活性化され、改質ガス中の一酸化炭素濃度を10ppm以下、さらには10ppm以下にまで低減することが可能となる。

【0028】このようにして一酸化炭素濃度が低減された改質ガスは、恒温水槽およびヒーターよりなる水供給装置28を介して、燃料電池30の水素極(−)に供給される。水供給装置28において改質ガスが冷却されると共に加湿されるので、燃料電池が50〜100℃の最適作動温度域に保持され、かつ、電解質膜に水分補給がなされてその湿潤状態が維持される。

【0029】

【発明の効果】燃料電池の水素極への改質ガス供給経路において、燃料改質装置と選択酸化触媒による一酸化炭素除去装置との間に水回収装置を設けた本発明によれば、燃料改質装置を出た改質ガスが水回収装置にて選択酸化触媒の活性温度域に冷却されるので、一酸化炭素除去装置における一酸化炭素の酸化除去が効率的に行われ、100ppm以下あるいは10ppm以下の低濃度にして燃料電池水素極に供給することができる。

【0030】また、燃料改質装置において改質反応およびシフト反応を受けた改質ガス中には余剰水蒸気が含まれているが、水回収装置を通過することで該余剰水蒸気が除去されるので、一酸化炭素除去装置に担持される選択酸化触媒の表面を濡らして目詰まりを起こすことが防止され、触媒劣化をもたらすことがない。

【0031】更に、改質ガス中の未反応メタノールも水*

*回収装置通過中に除去されるので、一酸化炭素除去装置の選択酸化触媒および燃料電池の電極成分を被毒させることがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による固体高分子電解質型燃料電池発電装置の概略システム構成図である。

【図2】図1中の水回収装置の構成例を概略的に示す斜視図である。

【図3】水回収装置の別の構成例を概略的に示す斜視図である。

【図4】水回収装置の更に別の構成例を概略的に示す斜視図である。

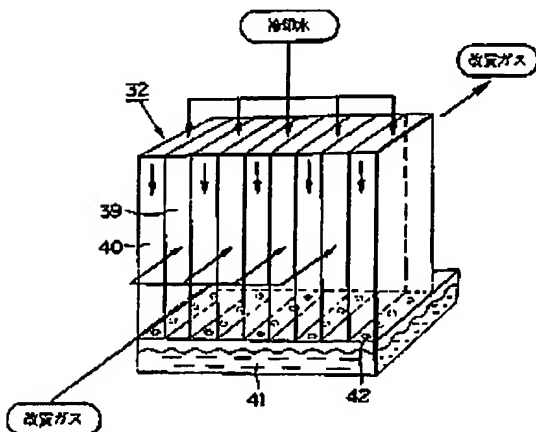
【図5】図1中の一酸化炭素除去装置の構成例を概略的に示す斜視図である。

【図6】従来技術による固体高分子電解質型燃料電池発電装置の概略システム構成図である。

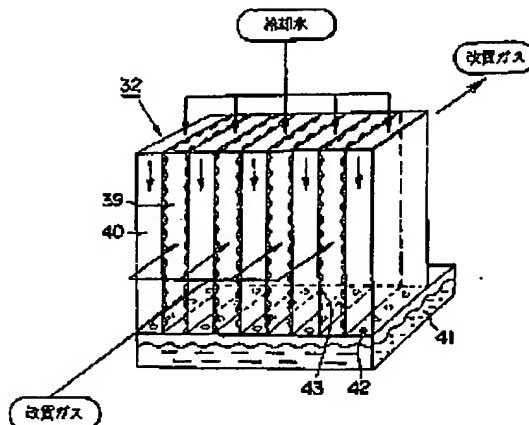
【符号の説明】

- 14 燃料改質装置
- 15 改質部
- 16 変成部
- 26 一酸化炭素除去装置
- 27 温度センサー
- 30 燃料電池
- 32 水回収装置
- 34 循環ポンプ
- 36 コントローラ

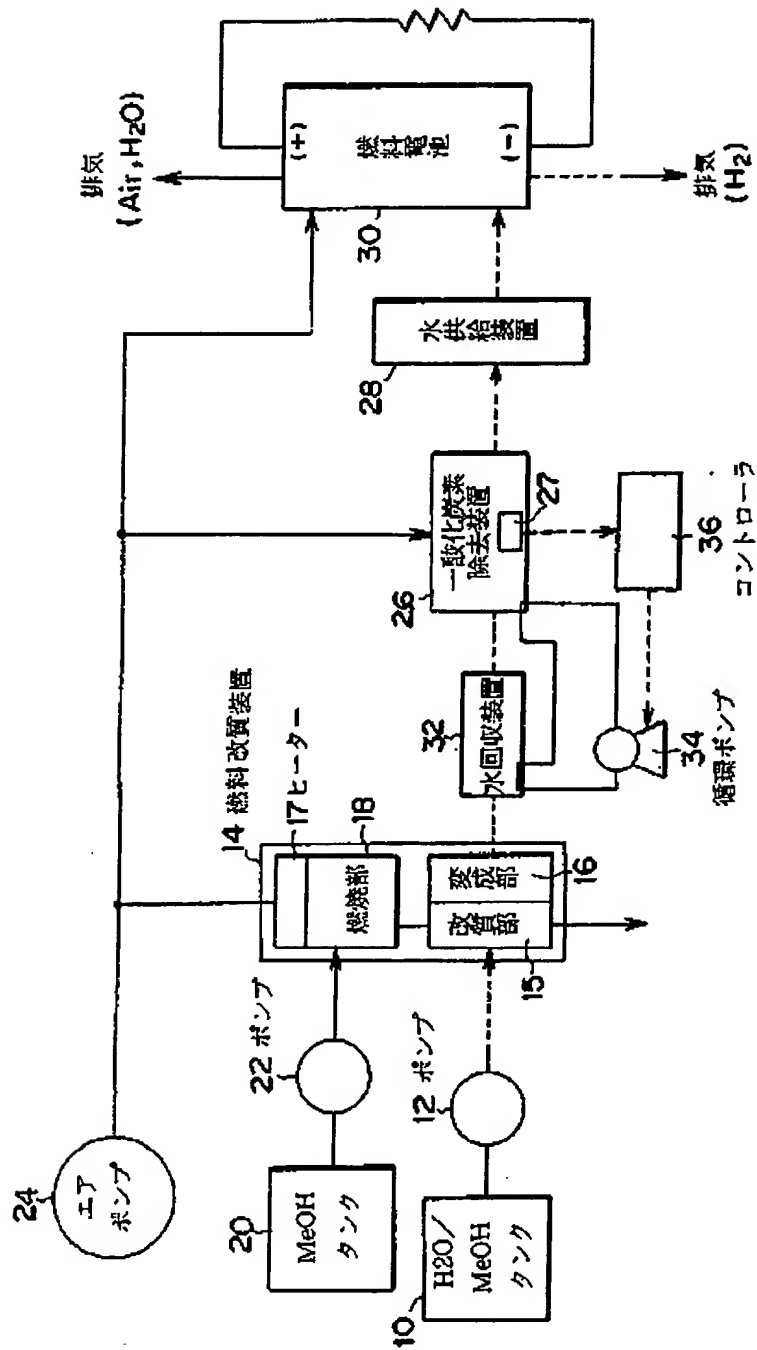
【図2】



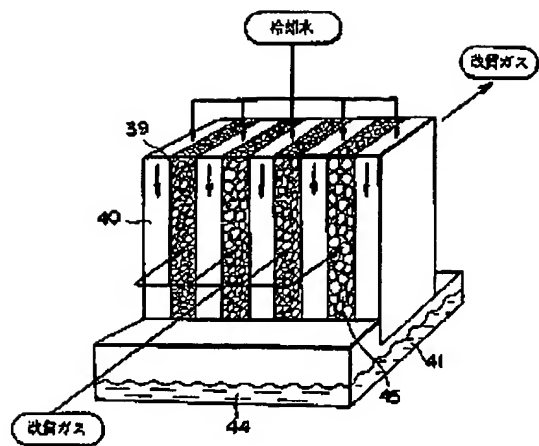
【図3】



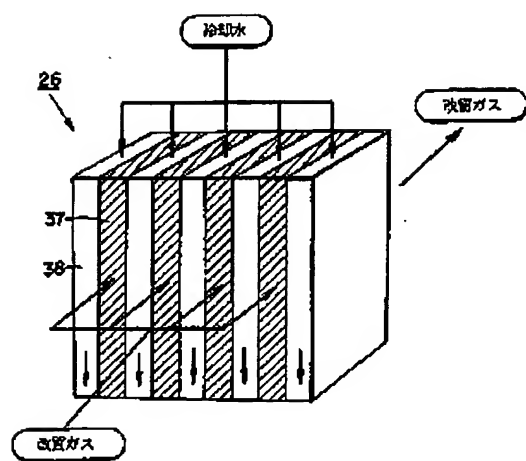
【図1】



【図4】



【図5】



(72)発明者 小原 伸哉
東京都千代田区外神田2丁目19番12号 株
式会社エクォス・リサーチ内